



JAPANESE PATENT OFFICE  
LAID-OPEN PATENT PUBLICATION

Publication No.: HEI 10-261291  
Date of Laying Open: 29 September 1998  
Application No.: HEI 09-064000  
Date of Filing: 18 March 1997

Inventor: Kenjiro MIYANO, et al.  
c/o National Institute for Advanced Interdisciplinary  
Research, Agency of Industrial Science and Technology, 1-4, Higashi  
1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki, Japan

Applicant: Agency of Industrial Science and Technology, et al.  
3-1, Kasumigaseki 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

Attorney: Takemichi FUKUDA, et al.

Title of the Invention: SWITCHING ELEMENT FORMED BY USING  
PHOTOINDUCED PHASE TRANSITION OF MANGANESE OXIDE  
MATERIAL AND MEMORY ELEMENT

Abstract:

Purpose: To form a switching element and memory element which do not depend on magnetic fields by using the resistance change accompanying the photoinduced phase transition of an Mn oxide material basically composed of  $\text{MnO}_3$ .

Constitution: Pr, Ca, Sr and Mn are formed to powder in the form of compds. changeable with oxides, are mixed and are sintered at, for example,  $1000^\circ\text{C}$  in air and thereafter, the mixture is pressure molded to a columnar shape by repeating, plural times, the operation of finely pulverizing the sintered compacts according to a normal production method. The moldings are heated and are subjected to crystal growth from the molten state. The sample 1 obtd. in such a manner is irradiated with impulsive laser beams by using a YAG laser 3 and a reflection mirror 4. A DC voltage of several V is biased by using a stabilized power supply 2. A resistor 6 of, for example,  $50\Omega$  is inserted in parallel to a pair of the signal input terminals of a signal analyzer 5 and the current generated by photoinduction is detected. The material is used as the optical switching element by using the resistance change accompanying such photoinduction and is used as the memory element as the metal state is maintained even if the photoirradiation is stopped.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

日本国特許庁  
公開特許公報

公開番号：特開平10-261291

公開日：1998年9月29日

出願番号：特願平9-64000

出願日：1997年3月18日

発明者：宮野 健次郎 他

日本国茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院産業技術融合領域研究所内

出願人：工業技術院長 他

日本国東京都千代田区霞ヶ関1丁目3番1号

代理人：福田 武道 他

発明の名称：マンガン酸化物材料における光誘起相転移を用いたスイッチング素子及びメモリー素子

要約：

目的：  $\text{MnO}_3$  を母体とするマンガン酸化物材料の光誘起相転移に伴う抵抗変化を利用し、磁場に依存しないスイッチング素子及びメモリー素子を形成する。

構成： 通常の製造方法に従い、Pr, Ca, Sr及びMnを、酸化物または酸化物に交換可能な化合物の形で粉末状にして混合し、例えば、空気中で1000°Cの温度で焼結した後、焼結体を微細に粉砕する操作を複数回繰り返し、この粉末を加圧成形により円柱状に成形する。成形品を加熱し、熔融状態から結晶成長させる。このようにして得られた試料1には、YAGレーザー3と反射鏡4を用いてパルス状のレーザー光が照射される。安定化電源2を用いて数Vの直流電圧をバイアスしておく。例えば、50Ω程度の抵抗6を、シグナルアナライザー5の一对の信号入力端子に並列に装着し、光誘起によって生じる電流を検出する。前記材料は、このような光誘起に伴う抵抗変化を利用して光スイッチング素子として利用されるとともに、光照射を停止しても金属状態が保持されるためメモリー素子としても利用される。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平10-261291

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 1 1 C 13/00

G 1 1 C 13/00

Z

C 0 1 G 45/00

C 0 1 G 45/00

// C 3 0 B 29/22

C 3 0 B 29/22

Z

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-64000

(22) 出願日

平成9年(1997) 3月18日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 福田 武通 (外3名)

(71) 出願人 594182580

技術研究組合オングストロームテクノロジー  
研究機構東京都千代田区東神田2丁目5番12号 龍  
角散ビル8階

(74) 上記1名の代理人 弁理士 福田 武通 (外2名)

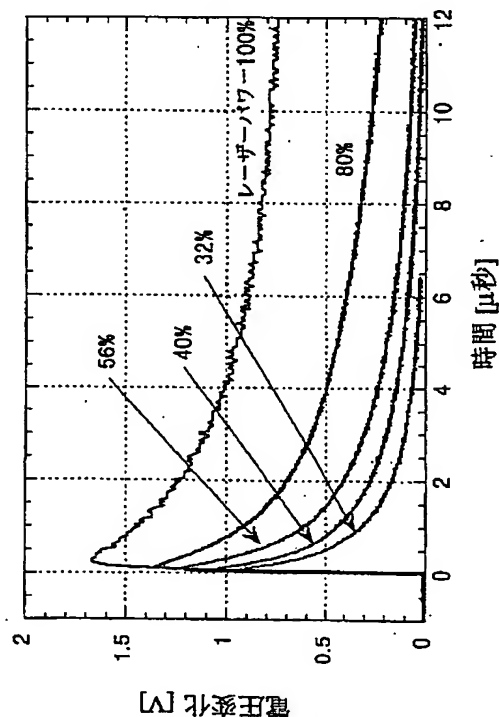
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マンガン酸化物材料における光誘起相転移を用いたスイッチング素子及びメモリー素子

(57) 【要約】

【課題】 エレクトロニクス関連分野への応用が可能なマンガン酸化物材料における光誘起相転移を利用したスイッチング素子及びメモリー素子を提供する。

【解決手段】  $MnO_3$  を母体とするマンガン酸化物材料における物性制御を磁場以外の外部摂動によって制御する。具体的には、外部磁場の代わりに光によって制御する。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{MnO}_3$  を母体とするマンガン酸化物材料において、光を照射する際に生じる光誘起絶縁体金属転移を用いることを特徴とする光スイッチング素子。

【請求項2】 上記マンガン酸化物材料はマンガン酸化物系結晶体であることを特徴とする請求項1に記載の光スイッチング素子。

【請求項3】  $\text{MnO}_3$  を母体とするマンガン酸化物材料において、光を照射する際に生じる光誘起絶縁体金属転移を用いることを特徴とする光メモリー素子。

【請求項4】 上記マンガン酸化物材料はマンガン酸化物系結晶体であることを特徴とする請求項3に記載の光メモリー素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $\text{MnO}_3$  を母体とするマンガン酸化物材料において、新規な光照射によって誘起される絶縁体—金属転移に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】最近、銅酸化物における高温超伝導の発見以来、遷移金属酸化物のスピンチャージ結合動力学に注目が集まるようになり、その一つとして、負の巨大磁気抵抗現象を示すペロブスカイト型マンガン酸化物材料に対する研究が行われるようになった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまでに負の巨大磁気抵抗効果を示すペロブスカイト型酸化物系材料としては、例えば  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{Pr}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (Physical Review Letters, 第71巻, 第2331ページ、Applied Physics Letters, 第63巻, 第1990ページ、Science, 第264巻, 第413ページ) など多数知られているが、いずれにしても、それらの負の巨大磁気抵抗現象はとりもなおさず外部磁場の印加によって起きる絶縁体から金属への相転移であった。

【0004】本発明は、このような絶縁体から金属への相転移を、磁場の印加以外の他の方法によって誘起できないかを探索し、従来技術では見いだされていなかった方法による絶縁体から金属への相転移を見いだすことを目的としてなされたものである。

【0005】その結果、ペロブスカイト型酸化物系材料においてレーザー等の光を照射する方法によっても、絶縁体金属転移が誘起されることが初めて見いだされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は従来の課題を解決するものであり、 $\text{MnO}_3$  を母体とするマンガン酸化物材料において、光を照射する際に生じる光誘起絶縁体

2

金属転移を用いる光スイッチング素子を提供するものである。

【0007】本発明は、上記マンガン酸化物材料がマンガン酸化物系結晶体である光スイッチング素子を提供するものである。

【0008】本発明は、 $\text{MnO}_3$  を母体とするマンガン酸化物材料において、光を照射する際に生じる光誘起絶縁体金属転移を用いる光メモリー素子を提供するものである。

10 【0009】本発明は、上記マンガン酸化物材料がマンガン酸化物系結晶体である光メモリー素子を提供するものである。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本願の発明者は $\text{MnO}_3$  を母体とするマンガン酸化物系結晶体について種々研究を重ね、このマンガン酸化物系結晶体において、パルスレーザー光を照射することによって絶縁体金属転移が起きることを発見するに至った。

20 【0011】すなわち、本発明は、ペロブスカイト型酸化物系材料において光を照射することによって金属状態が誘起されることを初めて見いだしたものである。

【0012】そして、反強磁性絶縁体化した $\text{MnO}_3$  を母体とするマンガン酸化物系結晶体は、例えば次のようにして製造することができる。

【0013】まず、通常のセラミック（焼結体）の製造方法に従い、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ および $\text{Mn}$ を酸化物、または酸化物に交換可能な化合物の形で粉末状にして混合し原料混合物を調製する。

30 【0014】この際、用いられる酸化物としては、例えば  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  などが挙げられ、また加熱により酸化物に交換可能な化合物としては、例えば  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{CO}_3)$  のような炭酸塩や  $\text{Pr}(\text{HCO}_3)_3$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$  のような酸性炭酸塩などが挙げられる。

40 【0015】これらの原料粉末は、一般式  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  になるような割合で混合される。この混合方式としては種々の方法を用いることができるが、例えばアルコールやケトンのような揮発性有機溶媒を加えた湿式混合が有利である。

【0016】次に、この原料混合物を空気中で  $1000^\circ\text{C}$  の温度において焼結した後、焼結体を微細に粉碎する操作を複数回繰り返す。次いで、この粉末をプレス成形などの方法で加圧成形により円柱状に成形し、空気中で  $1100^\circ\text{C}$  の温度で焼結した後、得られた焼結体をフローティングゾーン法を用いて熔融液状態から結晶成長させる。

50 【0017】このフローティングゾーン法における結晶成長雰囲気としては純粋な酸素が好ましく、成長速度は

(3)

3

3-7 mm/h程度が適当である。なお、前記成形においては、必要に応じてバインダーを用いることもできる。

【0018】このようにして得られたマンガン酸化物系結晶体については、X線回折、電子線マイクロアナリシス、ICP質量分析および滴定分析により分析し、xの値を確認することができる。

【0019】本発明のマンガン酸化物系結晶体における光誘起相転移では、電気抵抗が光の照射によって急峻に変化し、これは従来の磁場印加による方法とは全く異なった光誘起による相転移であるので、光誘起相転移に伴う抵抗変化を利用した光スイッチング素子とその動作原理、また光を当てると選択的に金属状態となるので、フォトリソグラフィーの材料や方法としても利用することができる。

【0020】また、このマンガン酸化物系結晶体における光誘起相転移では、金属状態に転移した後は、光照射を止めても金属状態が保持されるので、光メモリー素子とその動作原理として利用することもできる。

【0021】

【実施例】 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  と  $\text{CaCO}_3$  および  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の各粉末を  $\text{Pr}:\text{Ca}:\text{Mn}$  の原子比が、0.7:0.3:1になる割合（一般式： $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  の  $x=0.3$  に対応）で秤量し、これにエタノールを加えて、めのう乳鉢で30分かきまぜた。

【0022】そして、この混合物を空気中にて1050℃で24時間加熱し、粉碎したのち、再び混合し、さらにもう一度焼成し、粉碎混合した。得られた粉末混合物を  $2\text{ ton/cm}^2$  の水圧プレスにより直径5mmで長さ約80mmの円柱状ロッドに成形し、空気中にて1100℃で48時間加熱し焼成した。

【0023】このようにして得たロッドを2個のハログン白熱灯と半長円形状焦点鏡を備えたフローティングゾーン炉を用いて結晶成長させた。この際、原材料ロッドと種ロッドは逆方向に相対速度30-40rpmで回転させ、結晶は100%酸素気流中、3-7mm/hの速度で成長させた。

【0024】次に、このようにして得た結晶の中央部を切断し、薄くスライスして表面を機械研磨した。この試料1の研磨面に50μmの間隔で金電極1a、1aを真空蒸着し、輸送特性を測定するための端子として、金ペーストにより金線をこの電極に付けた。この過程では金ペーストのバインダーを取り除くために300℃で加熱保持し、試料に焼き付けた。

【0025】そして、図1に示されている要領で測定を行った。光源にはYAG（イットリウム-アルミニウム-ガーネット）レーザー3と反射鏡4を用いて試料1にパルス状のレーザー光が照射されるように設定し、図示されているように安定化電源2を用いて数Vのわずかな直流電圧をバイアスしておく。光誘起相転移を調べるに

4

は、図に示されているように、シグナルアナライザー5の一对の信号入力端子（図示せず）に電氣的に並列に50Ωの抵抗6を挿着し、光誘起によって生じる電流を電圧に変換して検出する。

【0026】なお、上記した電圧測定のトリガー信号を得るためにYAGレーザー3と反射鏡4の間にビームスプリッター7を配設し、フォトダイオード8を介して、シグナルアナライザー5のトリガー端子（図示せず）にトリガー信号を供給する。

【0027】まず、図2は、レーザー3のパワーが非常に小さい時の電圧変化である。レーザー3の照射光を当てた直後の140nsから150nsの間に0.06V程度の電圧変化が起きるがこれは図に示されているように200ns、300ns、400nsと時間の経過に従ってすみやかに減衰していく。

【0028】しかしながら図3のようにレーザー3のパワーを強くした場合では、140nsから150nsの間の電圧変化が2V程度にまで大きくなり、減衰のしかたも図1の場合に比べて遅くなり、寿命の長い電気伝導が得られ始める。

【0029】図4及び図5は、この電圧変化のパルスレーザーのパワー依存性を示す。図4、図5とパワーが増加していくにともない、パルスを当てた直後の電圧変化が大きくなり、またより長時間にわたって電圧変化が存続するようになる。

【0030】図6は、レーザー3のパワーが100%のときの電圧変化を100ms以上まで測定したものである。約20msまでは電圧の減衰が見られているが、それ以後は逆に電圧が増加し始め、もはや消滅しない。これは、とりもなおさずレーザー光の照射によって試料1が電気伝導を持つようになった。すなわち絶縁体金属転移が起こったことを示しており、さらに長時間測定すると、この電圧変化は約2.8Vになって落ちついた。

【0031】この図6では、直流バイアス電圧値は3Vでレーザーのスポットが約50mmであったので、試料に対し0.2mmの深さまで侵入すると仮定すると試料の抵抗率は金属に典型的な大きさの $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 程度になる。すなわち、図6の結果からレーザー照射によって絶縁体金属転移が起こったことが判明した。

【0032】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のマンガン酸化物系結晶体における新規な光誘起絶縁体金属転移は、従来から知られていた磁場による相転移の誘起ではなく、光によっても同様の相転移を起こせることを示したものである。

【0033】磁場の発生は、光や電場の発生程一般的ではないことを考えると画期的で、光誘起相転移に伴う抵抗変化を利用した光スイッチング素子とその動作原理、また光を当てるとその部分が選択的に金属状態となるので、フォトリソグラフィーの材料や方法としても利用す

(4)

5

ることができる。

【0034】また、このマンガン氧化物系結晶体における光誘起相転移では、金属状態に転移した後は、光照射を止めても、金属状態が保持されるので、その動作原理を光メモリー素子として利用することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において、光誘起相転移を測定する装置のブロック図である。

【図2】本発明の実施例の試料にパルスレーザーを照射したときの電圧変化の時間依存性を示す特性図である。

【図3】本発明の実施例の試料にパルスレーザーを照射したときの電圧変化の時間依存性を示す特性図である。

【図4】本発明の実施例の試料に様々な強さのパルスレーザーを照射したときの電圧変化の時間依存性を示す特性図である。

【図5】本発明の実施例の試料に様々な強さのパルスレ

6

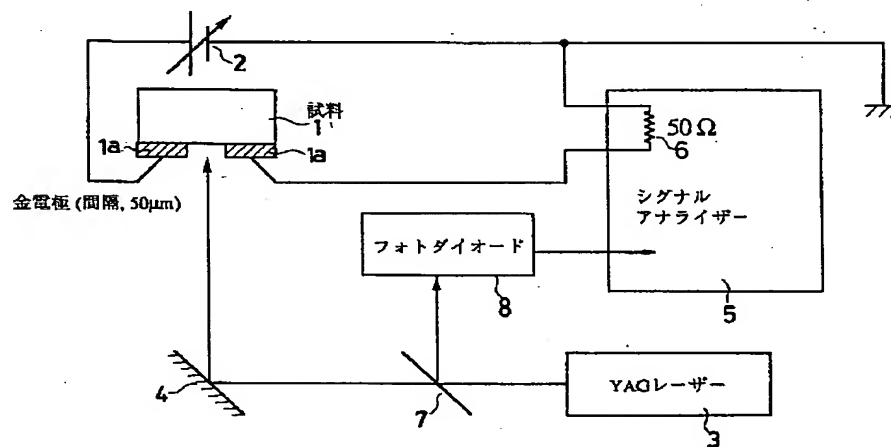
ーザーを照射したときの電圧変化の時間依存性を示す特性図である。

【図6】本発明の実施例の試料に様々な強さのパルスレーザーを照射したときの電圧変化の時間依存性を示す特性図である。

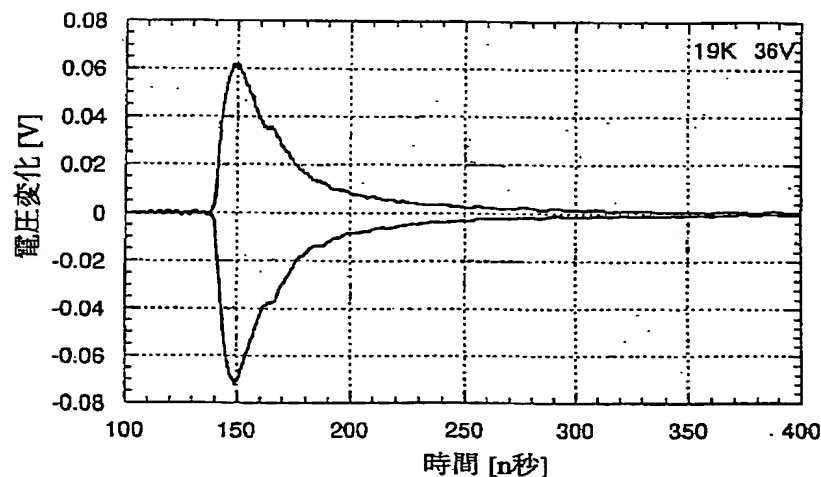
【符号の説明】

- 1 試料
- 1 a 金電極
- 2 安定化電源
- 3 YAGレーザー
- 4 反射鏡
- 5 シグナルアナライザー
- 6 抵抗
- 7 ビームスプリッター
- 8 フォトダイオード

【図1】



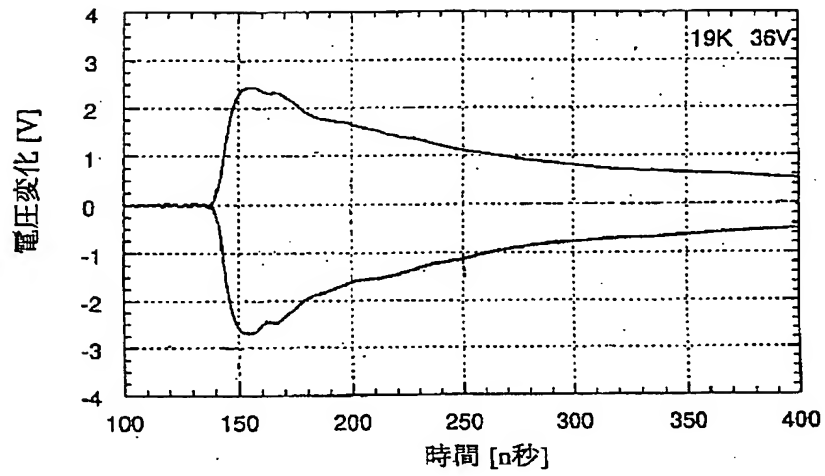
【図2】



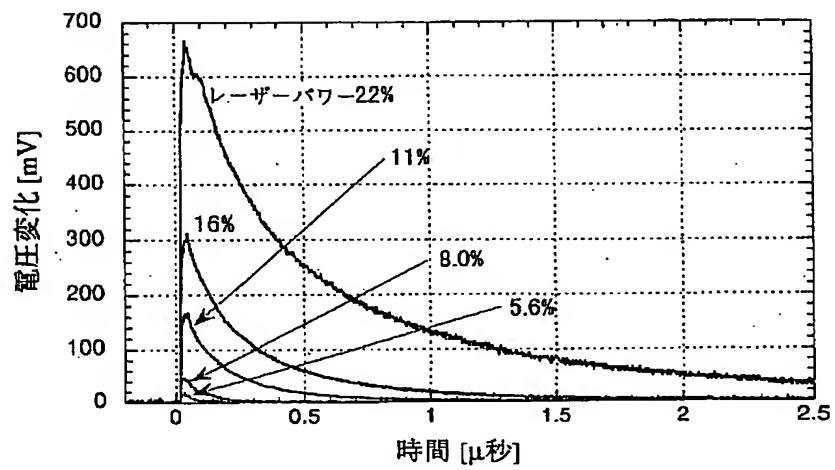


(5)

【図3】

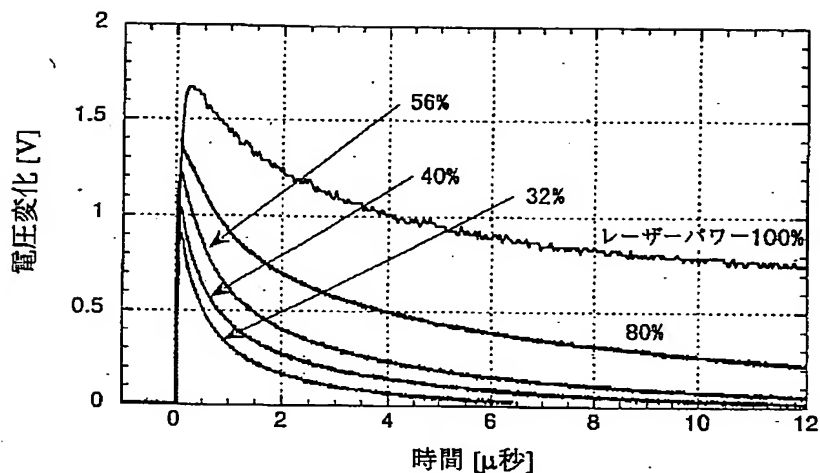


【図4】

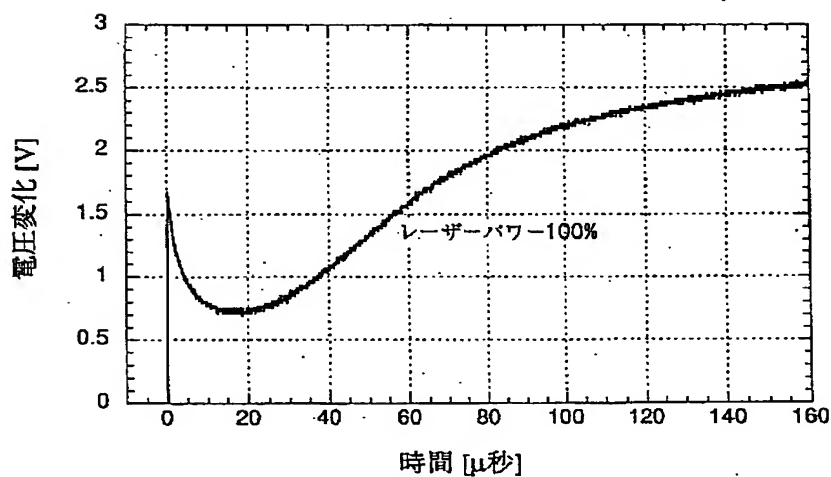


(6)

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 宮野 健次郎  
 茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院  
 産業技術融合領域研究所内  
 (72)発明者 田中 剛人  
 茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院  
 産業技術融合領域研究所内

(72)発明者 十倉 好紀  
 茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院  
 産業技術融合領域研究所内  
 (72)発明者 富岡 泰秀  
 茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院  
 産業技術融合領域研究所内